

54. PRESSURE-SWING HYDROGEN PURIFICATION METHOD

(11) 4-65302 (A) (43) 2.3.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-177528 (22) 6.7.1990
 (71) ELECTRIC POWER DEV CO LTD(1) (72) JUN IZUMI(1)
 (51) Int. Cl. C01B3 56,B01D53 04

PURPOSE: To obtain high-purity hydrogen in good yield by providing a first adsorption stage packed with an adsorbent capable of adsorbing a strongly adsorptive component such as CO_2 and a second adsorption stage packed with an adsorbent capable of adsorbing a weakly adsorptive component such as CO.

CONSTITUTION: The steam-reformed gas 2 from a steam reforming furnace 1 is introduced into a shift converter 4 to reduce the CO content. The gas is then introduced into the first adsorption stage 8a or 8b packed with an adsorbent capable of adsorbing a strongly adsorptive component such as CO_2 to adsorb CO_2 , etc.. The gas is further introduced into the second adsorption stage 12a or 12b packed with an adsorbent capable of adsorbing a weakly adsorptive component such as CO to adsorb CO, etc., to obtain high-purity hydrogen 24. The strongly adsorptive components adsorbed by the first adsorption stage 8a or 8b are desorbed under reduced pressure and discharged outside the system. Meanwhile, the weakly adsorptive components adsorbed by the second stage 12a or 12b are desorbed under reduced pressure, introduced into the converter 4 along with the hydrogen remaining in the second adsorption stage 12a or 12b, and CO reacts with H_2O therein to generate hydrogen.

Fig. 1 is a schematic diagram of the apparatus.

(54) METHOD FOR GENERATING ATOMIC OXYGEN

(11) 4-65303 (A) (43) 2.3.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-178291 (22) 5.7.1990
 (71) AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL (72) YUJI KASAH(1)
 (51) Int. Cl. C01B13 02,C23C14 02,C30B25 06,C30B29 22

PURPOSE: To obtain atomic oxygen low in harmful by-products and high in oxidation reactivity by introducing gaseous N_2O into a thermal cracking cell set in a vacuum device to dissociate N_2O into nitrogen molecule and atomic oxygen and discharging the atomic oxygen.

CONSTITUTION: A thermal cracking cell 102 provided with a heating part 104, pipe 106, etc., is set in a vacuum device 101. Gaseous N_2O is introduced into the cell 102 through a pipeline 107 and repeatedly impinged on the high-temp. part of the inner wall of the pipe 106 to increase the kinetic energy of the molecule, and the N_2O is dissociated into nitrogen molecule and atomic oxygen according to the equation. The obtained atomic oxygen is then discharged into the vacuum device 101 from an opening 103 along with the nitrogen molecule. The obtained atomic oxygen is appropriately used in producing the oxides of copper and silver which are insufficiently oxidized by molecular oxygen, and the oxides are efficiently produced at a high reaction rate.

**(54) OZONIZER**

(11) 4-65304 (A) (43) 2.3.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-175893 (22) 2.7.1990
 (71) SUMITOMO PRECISION PROD CO LTD (72) JIRO KOBAYASHI(1)
 (51) Int. Cl. C01B13 11

PURPOSE: To efficiently produce concd. gaseous ozone by supplying a gas to be ozonized into plural discharge cells through a gas pipeline.

CONSTITUTION: Five heat sinks 12a-12e are vertically interposed between four discharge cells 11a-11d, and the assembly is clamped by the upper and lower end plates 12 and 13 and supported by two bolts 14 and 15 between the



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-65302

⑪ Int. Cl.⁵

C 01 B 3/56
B 01 D 53/04

識別記号

Z
B

庁内整理番号

9041-4G
8616-4D

⑬ 公開 平成4年(1992)3月2日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 圧力スイング式水素精製方法

⑮ 特 願 平2-177528

⑯ 出 願 平2(1990)7月6日

⑰ 発 明 者 泉

順

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎
研究所内

⑰ 発 明 者 薦 谷

博 之

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎
研究所内

⑰ 発 明 者 田 辺

清 一

東京都千代田区丸の内2丁目5番1号 三菱重工業株式
社内

⑱ 出 願 人 電源開発株式会社

東京都中央区銀座6丁目15番1号

⑱ 出 願 人 三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 坂 間 暁

外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

圧力スイング式水素精製方法

2. 特許請求の範囲

加圧下で水素とこれに随伴するCO、CO₂等よりなる原料ガス中の水素に随伴する成分を吸着剤によって吸着して高純度水素を精製し、減圧下で吸着成分を離脱させて吸着剤を再生する系を複数個有し、各系において上記吸着及び離脱を交互に繰り返す圧力スイング式水素精製方法において、CO₂以上の強吸着成分を吸着する吸着剤を充填した第一の吸着段に、次いでCO以下の弱吸着成分を吸着する吸着剤を充填した第二の吸着段に、加圧された原料ガスを導入し、原料ガス中から先づ上記第一の吸着段においてCO₂以上の強吸着成分を吸着し、次いで上記第二の吸着段でCO以下の弱吸着成分を吸着して高純度の水素を得た後、上記第一の吸着段で吸着された強吸着成分を減圧下で離脱して系外

に残存する水素と共にシフトコンバータに導入してCOとH₂Oを反応させて水素を発生させた上更に上記吸着段へ導入して再精製することを経験とする圧力スイング式水素精製方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

アンモニア合成、都市ガスプラント、水素製造プラント等の水素気改質炉による水素気改質ガス又はコークス炉オフガス等の水素ガスとこれに随伴するCO、CO₂等よりなるガスからの圧力スイング式水素精製方法に関する。

従来の技術

コークス炉、石油精製プラントオフガス、天然ガス、液化石油ガス、ナフサ原料とする水素気改質炉等ではH₂、CO、CO₂、H₂O等を主成分とするガスを生成する。この混合ガスからのH₂の選択的な分離は、H₂の広範な用途を考えると極めて有意義かつ重要である。

タノール合成、アンモニア合成等化学工業上の基礎物質として広く用いられている。

他の用途としては H_2 の O_2 との燃焼反応により瞬時に多量のエネルギーを生成するために、燃料電池、水素エンジン等ロケット燃料との燃料として注目されている。

従来の H_2 の精製の代表的な方法の概要を述べると装置は3塔又は4塔又はそれ以上の吸着塔、開閉弁、流量制御弁から構成される。

この装置に於いて1塔に供給された H_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 等を主成分とする高压の混合ガスは、入口側より逐次 H_2O 、 CO_2 、 CO の強吸着成分から弱吸着成分の順に吸着される。

吸着塔入口付近に通常アルミナ、活性炭等の強吸着成分の吸着に適した吸着剤を配し、後流には弱吸着成分用にゼオライト系吸着剤を配する。

H_2 は殆どの吸着剤に対して吸着能を示さないため、出口からの高压のまま流過する。この工程を続けると塔出口から H_2 以外のガスが流過を始めるため、その前に原料ガスの供給を終了する。(吸

着工程終了)

この時他の塔では塔内圧は大気圧に還降し、後述する要領で既に吸着剤は再生されている。(再生工程終了)

吸着工程終了時の塔にはまだ多量の H_2 が残存しているため、再生工程終了時の塔を後方で結ぶと高压の塔からは H_2 が流出して低压の塔に回収され、互いの塔の圧力は等しくなる。(塔間均圧工程)

この後、更に塔の前方を開放して向流に減圧すると吸着塔内圧力は低下し、吸着された CO 、 CO_2 、 H_2O 等は吸着剤から離脱し系外に放出される。

(減圧工程)

この工程のみでは不十分なため、大気圧条件下製品 H_2 の一部を向流に流すと吸着剤からは更に徹底して被吸着ガスが離脱して再生される。(製品 H_2 パージ)

複数の塔において同様の操作を周期をずらして行なうことによって、連続的に H_2 を回収することができる。

上記の水素の精製方法では、一般的には、

① 塔数を多くして塔間均圧を行なう程、 H_2 回収率は上昇するが、単位吸着剤、単位時間当りの H_2 精製量は低下する。

② 高压吸着、大気圧再生であるために、圧力が低下すると製品 H_2 パージ用の H_2 の確保が困難となり、吸着圧力は10atm以上が望ましい、とされている。

このため、塔間均圧を主体とする製品 H_2 の回収率の向上に工夫が凝らされているが、 H_2 の回収率は95%が最高である。

H_2 濃度については容易に高純度の H_2 が得られ最高到達濃度は99.999%に達する。

(発明が解決しようとする課題)

上記の従来の方法では、未吸着水素の回収のために吸着終了後の高压塔と減圧再生終了後の低压塔の間で逐次塔間均圧を行なう方法が取られている。この方法では、電力等のユーティリティを使

多段に亘る塔間均圧操作が必要である。このため、複雑なシーケンスと多数のバルブが必要である。

② 水素の高回収率を計るためには多段の塔間均圧操作が必要であるので吸着圧力を高く設定する必要がある。

水素気改質装置からの水素精製する場合として、シフト反応器後流の水素70vol%、 CO_2 25vol%、 CO 5vol%のガスから99.9vol%の水素を精製する場合を挙げると、圧力20atm、4塔式吸着塔で水素回収率70%、10塔式で85%といわれ、また10atmの4塔式では水素回収率は60%を下回る。

この水素回収率の低下の原因は、第一に CO 以下の弱吸着成分の吸着帯(吸着されるゾーン)が長いために、吸着剤間及び吸着剤内部の空隙に高純度の水素が残留し、これが回収されないことに起因する。

本発明は、以上の従来の圧カスイング式水素精

本発明は、加圧下で水素とこれに伴伴する CO 、 CO_2 等よりなる原料ガス中の水素に伴伴する成分を吸着剤によって吸着して高純度水素を精製し、減圧下で吸着成分を離脱させて吸着剤を再生する系を複数備え、各系において上記吸着及び離脱を交互に繰り返す圧力スイング式水素精製方法において、 CO 以上の強吸着成分を吸着する吸着剤を充填した第一の吸着段に、次いで CO 以下の弱吸着成分を吸着する吸着剤を充填した第二の吸着段に加圧された原料ガスを導入し、原料ガス中から先づ上記第一の吸着段において CO 以上の強吸着成分を吸着し、次いで上記第二の吸着段で CO 以下の弱吸着成分を吸着して高純度の水素を得た後、上記第一の吸着段で吸着された強吸着成分を減圧下で離脱して系外に放出すると共に、上記第二の吸着段で吸着された弱吸着成分を減圧下で離脱した後同第二の吸着段に残存する水素と共にシフトコンバータに導入して CO と H_2O を反応させて水素を発生させた上更に上記吸着段へ導入して再精製することを特徴とする。

同シフトコンバータにおいて CO はシフト反応により $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ として水素に転換されて原料ガスと合流して再び上記第一及び第二吸着段に至り水素が精製される。

このように、本発明では、第二の吸着段に残存する水素を回収すると共に、同第二の吸着段で吸着された CO を吸着剤から離脱させた上、これによってシフトコンバータで水素を得ることができるために、吸着時の圧力を低くしても水素の高回収率が実現される。

(実施例)

第1図に高水素回収率を実現した本発明の一実施例を示す。

第1図において、水素気改質炉1を出た乾ガスは、まず水素70vol%、 CO 20vol%、 CO_2 10vol%の圧力7atmの水素気改質ガス100 Nm^3/h は、流路2、熱交換器を経て250℃に加熱し、シフトコンバータ

(作用)

本発明では、原料ガス中の CO 、 CO_2 等は、それぞれ吸着塔内の第一吸着段及び第二吸着段において吸着され、高純度の水素が第一、第二の吸着段を通過して回収され、これが複数の系で順次行なわれて連続的に水素の回収が行なわれる。

各系の吸着段について見ると、以上の吸着工程が終了すると、 CO 以上の強吸着成分を吸着した吸着剤が充填された第一の吸着段は減圧されて、上記強吸着成分は吸着剤から離脱されて吸着剤の再生が行なわれ、吸着剤から離脱された CO 以上の強吸着成分は系外に排出される。

一方、 CO よりも弱吸着成分を吸着する第二の吸着段は、吸着工程が終了した段階で吸着剤には弱吸着成分が吸着され空隙には高純度の水素が高圧で残留している。この第二の吸着段が減圧され、吸着剤から CO 以下の弱吸着成分が離脱され、同吸着剤が再生される。また、吸着された CO 及び CO より弱い吸着力をもつ成分は吸着剤より離脱されて、残存する水素と共にシフトコンバータに導入され、

並列に配置された CO 以上の強吸着成分吸着段8a、8bの一方の強吸着成分吸着段8aに至る。強吸着成分吸着段8aは前方には水分吸着用にアルミナ9が後方には CO 吸着剤として $(\text{Na-X})10$ が充填されており、水分、 CO_2 等の強吸着成分が吸着除去されてバルブ11aを経て、後述例の CO 以下の弱吸着成分吸着段12aに至る。弱吸着成分吸着段12aには CO 吸着剤として $(\text{Ca-X})13$ が充填され CO 等の弱吸着成分が吸着されて99.9vol%以上の高純度水素がバルブ14aを通して製品水素ホルダ15に至る。この時、それぞれ上記吸着段8a、12aと並列に配置され同様の吸着剤が充填された地方の強吸着成分吸着段8b、弱吸着成分吸着段12bは真空ポンプ16により、0.5atmの減圧に到達し、吸着剤が再生されている。

上記吸着段8b、12bの再生が終了すると、11a、17a、17b、11bを開きその他のバルブを閉じると、水素が製品水素ホルダ15に集まり、高純度の水素が得られる。

ataの吸着段8b、12bは3.75ataへと昇圧し吸着段間の圧力は等しくなる。

3.75ataに降圧した吸着段に着目すると、強吸着成分吸着段8aでは先づバルブ18a、19を開いて大気圧迄降圧し大気圧以下ではバルブ19を開して真空ポンプ16で系外にCO₂等の強吸着成分が脱着される。一方弱吸着成分段12aではバルブ20aを開いて再循環圧縮機21にて吸着剤から脱離したCO₂と吸着段12aに残存する水素を主成分とするガスが流路22からシフトコンバータ4の上流に再循環される。弱吸着成分段12aの圧力が大気圧になるとバルブ20aを開してバルブ11aを開き残るガスは、強吸着成分段8aと同様に真空排気される。

この後は、並列に配置された吸着段8a、12a、8b、12bを入れ替えて同様な操作を行なう。

なお、上記吸着工程において、3.75ataから7ataへ昇圧する場合には、バルブ23、17aを開いて製品水素をホルダ15から、向流に流して昇圧し水素気改質炉1に吸着段の圧力変動が伝わらないように配管がなされている。

第2図はこの装置の製品水素濃度99.9vol%での吸着塔圧力(ata)と製品水素回収率(vol%)の関係である。実線は実施例、一点鎖線は従来法の圧式高圧吸着大気圧再生的水素精製性能(回収率)を示す。従来法では20ataで最高85%、5ataでは40%を下回るのに対し、本実施例では3ata以上ではほぼ95%の水素回収率を示すことが確認された。

また、第3図は製品水素濃度99.9vol%での吸着塔圧力(ata)と1Tonの吸着剤での水素精製量の関係を示す。本実施例では80~200Nm³/h(Ton)の値を示し、従来法を30%上回る。これは、本実施例では、多段の塔(吸着段)間均圧がないために、より大きな吸着能力を保持できるためである。

なお、上記実施例で示されるように、本実施例は、低圧においても高い水素回収率を得ることができ、従って、使用時に水素を減圧する必要がな

上記の製品水素ホルダ15に至った99.9vol%の高純度水素は流路24から高圧のまま取り出される。真空ポンプ16から放出されたCO₂等の強吸着成分は流路25から水素気改質炉1の燃料として供給される。

また、流路22から供給されるCO₂及び水素の高圧の弱吸着成分はシフトコンバータ4で原料ガスと合流して上述の水素精製が実施される。

以上説明したように、本実施例では、弱吸着成分を吸着する吸着段12a、12bから吸着されたCO₂が同吸着段に残存する水素と共にシフトコンバータ4へ導入され、ここでCO₂が反応して水素を発生させ、これらを再び吸着段8a、12a、8b、12bへ導入することによって、水素の回収率を著しく高めることができる。

発明者は第1図に示す実施例の効果を確認すべく、原料乾ガス量100Nm³/h、成分H₂ 70vol%、CO₂ 25vol%、CO 5vol%、圧力7ataのシフトコンバータ出口のガスを、第1図に示す水素精製装置を導入して本発明の水素精製性能を確認した。

有ガスから水素を精製して回収する場合にも通している。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明は、圧力スイング式水素精製装置の各系において、CO₂以上の強吸着成分を吸着する第一の吸着段とCO以下の弱吸着成分を吸着する第二の吸着段において吸着を行ない、これを複数の系で順次交互に繰り返すことによって、連続的に高純度の水素を回収することができる。

また、第一の吸着段から脱離した強吸着成分であるCO₂、H₂O等は系外に放出すると共に、第二の吸着段から脱離したCOと同吸着段に残存する水素をシフトコンバータに導入してCOによって水素を発生させ、更にこれらを再び吸着段に導入することによって水素の回収率を著しく高めることができる。

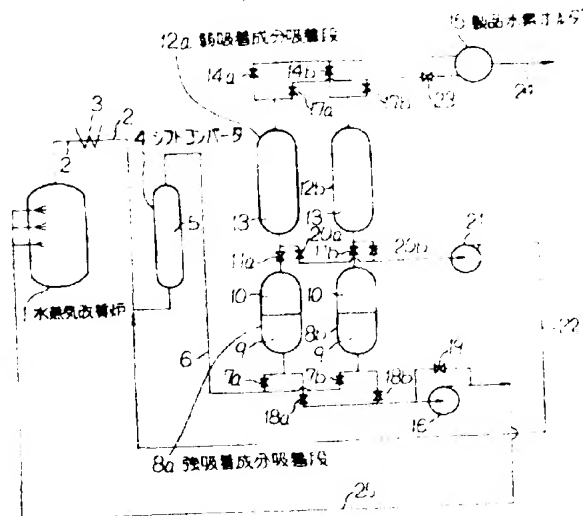
本発明は、水素気改質炉1の燃料として、水素

第1図は本発明の一実施例の系統図、第2図は同実施例の効果に関し圧力と製品水素回収率の関係を示すグラフ、第3図は同実施例の効果に関し吸着剤量と製品水素量の関係を示すグラフである。

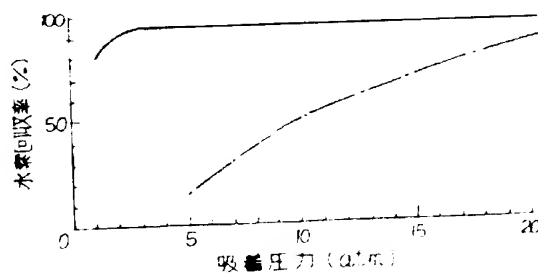
- 1…水素気改質炉、 4…シフトコンバータ、
8a, 8b…強吸着成分吸着段
9…アルミナ、
12a, 12b…弱吸着成分吸着段
15…製品水素ホルダ、 16…真空ポンプ、
21…再循環圧縮機。

代理人 井理土 坂 間 晩 外2名

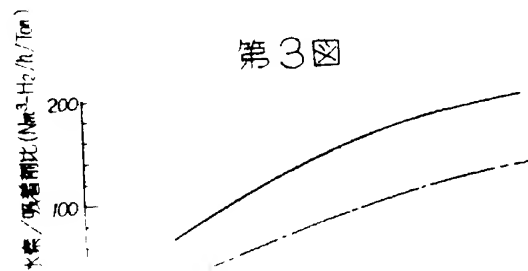
第1図



第2図



第3図



第1頁の続き

④発明者

金子

祥三

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎造船所内

④発明者

久留

長生

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎造船所内